

孔隙空间对聚苯乙烯胶体滞留与释放的影响

袁瑞强¹, 张文新^{1,2}, 王鹏³, 王仕琴⁴

(1. 山西大学环境与资源学院, 太原 030006; 2. 山西大学资源与环境工程研究所, 太原 030006;

3. 江西师范大学鄱阳湖湿地与流域研究教育部重点实验室, 南昌 330022;

4. 中国科学院遗传所农业资源研究中心, 中国科学院农业资源重点实验室, 河北省节水农业重点实验室, 石家庄 050021)

摘要: 为加深孔隙空间对胶体运移影响的认识, 在不同 pH 与离子强度下, 研究了胶体在经酸洗或水洗后的玻璃珠或石英砂中的迁移行为。结果表明: 粒径相同的玻璃珠与石英砂(0.45~0.60 mm)相比, 形状一致的玻璃珠形成的孔隙空间(孔隙率 0.38)小于石英砂(0.45)。酸洗与水洗后的玻璃珠表面成分变化不大(0~0.6%), 经酸洗的介质后能提供更多有利吸附位点。在高 pH(10)环境下, 石英砂经酸洗或水洗后, 胶体滞留量增大(72.1% 和 69.2%)。提高溶液 pH 到 10 后出现的胶体吸附增加, 是颗粒接触点、非流动区或低流速区和涡流区滞留等孔隙空间滞留机制引起的, 用 DLVO 理论无法解释。在离子强度为 0.001 mol/L 或 0.05 mol/L 环境下, 酸洗石英砂中胶体滞留量比酸洗玻璃珠的分别高 16.3% 和 28.0%, 表明介质孔隙空间增大可加强颗粒接触点、非流动区或低流速区和涡流区滞留, 然而优先流能够削弱孔隙空间滞留机制对胶体的滞留。此外, 超纯水解吸时仅使少量胶体(<3.9%)从玻璃珠与石英砂介质的孔隙涡流区中解吸出来, 表明涡流区对胶体的保留不是胶体滞留在介质中的主要机制。

关键词: 孔隙空间; 胶体; 迁移; 吸附—解吸

中图分类号: X143

文献标识码: A

文章编号: 1009-2242(2018)04-0339-07

DOI: 10.13870/j.cnki.stbcbx.2018.04.054

Impacts of Pore Scale on Retention and Release of Polystyrene Colloid

YUAN Ruiqiang¹, ZHANG Wenxin^{1,2}, WANG Peng³, WANG Shiqin⁴

(1. School of Environment and Resource, Shanxi University, Taiyuan 030006; 2. Institute of Resources and

Environment Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006; 3. Key Laboratory of Poyang Lake Wetland and Watershed Research, Ministry of Education, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022;

4. Key Laboratory of Agricultural Water Resources Research, Center for Agricultural Resources Research, Institute of Genetics and Developmental Biology, Chinese Academy of Sciences, Shijiazhuang 050021)

Abstract: In order to understand about the impact of pore scale on colloid migration more deep, migration processes of colloid in acid-washed glass beads/quartz, Milli-Q-washed glass beads/quartz were compared under different pH and ionic strength. Results showed that the pore scale of glass beads with the same shape (porosity 0.38) was smaller than that of quartz sand with various shapes (porosity 0.45), although the glass beads and quartz sand had a uniform particle size (0.45~0.60 mm). The surface components of glass beads changed at a very small range from 0 to 0.6% after acid washing and Milli-Q washing. The acid-washed media could provide more favorable adsorption sites. The colloid retention of quartz sand increased after the acid washing or Milli-Q washing(72.1% and 69.2%, respectively) when the pH of the solution raised to 10. The enhancement of adsorption was induced by pore scale retention mechanism, such as retention in particle contact points, non-flowing area or low velocity area and eddy current area, which could not be explained by the DLVO theory. The retention of colloid in the acid-washed quartz sand was about 16.3% and 28.0% higher than that of the acid-washed glass beads under the environments of ion strength of 0.001 mol/L and 0.05 mol/L, respectively, which implied that increased pore scale enhanced colloid retention in particle contact points, non-flowing area or low velocity area and eddy current area. However, occurrence of preferential

flow in soil columns impaired the retention of colloid in pores greatly. In addition, only a small parts of colloids ($<3.9\%$) was desorbed from eddy zones in the glass beads and the quartz sand after using ultra-pure water, indicating that the colloid retention in the eddy zones wasn't the dominant mechanism.

Keywords: pore scale; colloid; migration; adsorption-desorption

土壤胶体(粒径范围 $1\text{ nm}\sim 1\text{ }\mu\text{m}$)是多相、复杂的有机物与具有超分子结构和性质的无机物的混合物。由于土壤胶体粒径小且比表面积大,具有高活性,能促进污染物的环境迁移^[1],因此土壤胶体的迁移受到广泛的关注。近年来的研究^[2]表明,沙过滤器、堤岸过滤、沙丘补给、深床过滤器等可有效地衰减微生物污染。进一步研究土壤胶体的滞留与释放过程有助于加深对其迁移行为的理解具有重要的意义。

近年来,孔隙空间作为影响胶体滞留与释放的重要因素,逐渐成为研究热点。Smith 等^[3]认为从孔隙尺度推导的速率常数适合模拟较大尺度的系统。多孔介质中存在孔隙水流动几乎停滞的区域,增加胶体的滞留^[4]。孔隙空间的几何形状可能导致流体流线与颗粒表面分离,在颗粒之间的间隙附近形成低速区或流动停滞区在无限的套环旋涡中旋转^[5]。这些低速区域可以对饱和系统中的细菌保留非常显著的效果,并且即使当黏附力可以忽略时,也可以将细菌保留在这些位置^[6]。随着荧光显微镜、X 射线显微摄影(XMT)和光透射技术的应用,胶体在多孔介质中迁移的情况实现微观可视化。相关研究^[7]发现,在包气带中胶体除了滞留在气-水、气-水-固相收集器界面外,还有滞留在颗粒与颗粒的接触点上。在饱和状态下,没有能量时颗粒间的胶体沉积接触是显著的(玻璃珠中约占 20% ,石英砂中约占 40%),但并不支配整个沉积过程^[8]。有明显部分的胶体通过扩散接触到多孔介质表面,这是与胶体过滤理论(CFT)产生偏差的主要原因^[9]。通过可视化试验,发现孔隙空间收缩处是胶体滞留的主要位置,大部分吸附的胶体靠近颗粒间接触点。研究^[10]表明,在有利条件下黏附力可能主导胶体的滞留。然而,大多数天然地下环境是典型不利附着条件,胶体滞留将主要发生在多孔介质的低速区域和孔隙空间狭窄区域^[8,11-12]。因此,多孔介质孔隙形状对胶体滞留与释放研究十分重要。

为了更好地观察胶体在多孔介质中的滞留情况,显微镜下的微模型试验得到广泛应用,加深了胶体滞留微观机制的认识。Maria 等^[13]在微模型中使用图像分析确定粒子轨迹、停留时间和分散系数;Johnson 等^[14]证实了胶体楔入到颗粒与颗粒接触处和滞留在流动停滞区两种滞留机制;Fan^[15]利用微模型发现进入颗粒-颗粒接触区域的胶体中大部分随流线绕行接触点,限制了沥滤的发生;Bradford 等^[16]指出仅考

虑平均孔隙水速度和单一附着系数的模型不足以预测胶体保留行为,提出双渗透率模型解释在孔隙空间的低速区域中胶体滞留机制。

现有的模型及微模型试验主要基于 DLVO 势能与微观条件胶体分布情况研究,未考虑在孔隙空间中存在水动力大于相互作用力而随着水流流线在漩涡中做旋转的胶体。本研究利用土柱试验,消除介质化学异质性,由胶体滞留的微观机制出发讨论表面光滑的玻璃珠与石英砂构成的不同孔隙空间对胶体的滞留量的影响。

1 材料与方法

1.1 胶体

微球胶体替代自然胶体(包括无机胶体和生物胶体)被广泛用于研究其在多孔介质中的迁移^[17]。本试验采用具有良好稳定性的羧基化聚苯乙烯乳胶颗粒,粒径为 995 nm 。

1.2 多孔介质

选用两种多孔介质:表面光滑、形状一致的玻璃珠和表面光滑、形状不规则的石英砂(图 1)。使用标准筛分别得到粒径 $0.45\sim 0.6\text{ mm}$ 的玻璃珠与石英砂作为填料。将填料分成两部分,分别进行酸洗和水洗处理,以减小化学异质性影响。酸洗过程为:(1)自来水清洗至无悬浮物;(2)在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 6 mol/L 的硝酸中浸泡 5 h ,再用去离子水充分洗涤石英砂;(3)为去除氧化物,将每 300 g 酸处理后的石英砂浸泡在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 500 mL 、 0.2 mol/L 的柠檬酸缓冲液中约 10 h ;(4)加入 15 g 连二亚硫酸钠,持续振荡,将液体过滤掉;(5)重复第 3、4 步 3 次,最后用去离子水反复清洗石英砂,直至上清液的电导率接近 0 ^[18]。水洗填料时先用自来水多次冲洗,去除悬浮物,然后使用二次蒸馏水洗至上清液电导率接近二次蒸馏水电导率($<1\text{ }\mu\text{S/cm}$)。清洗后两部分填料均在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干,保存在干燥器中。实测玻璃珠孔隙度为 0.38 ,石英砂孔隙度为 0.45 。

1.3 土柱试验

土柱为内径 5 cm ,长为 10 cm 的有机玻璃柱。入水口处放置孔径为 $25\text{ }\mu\text{m}$ 的尼龙网,固定下法兰后用湿装法将填料装入土柱,然后在水孔处放置尼龙网,固定上法兰。背景液由超纯水配置,排除背景液离子强度对胶体迁移的干扰。用 1 mol/L 的 NaOH 调节背景液 pH。使用超纯水、 0.001 mol/L 和 0.05 mol/L

NaCl 为背景液。采用自下而上的流通方式,在达西流速为 1.2 m/d 条件下进行土柱试验。试验共 12 组,包括 6 个玻璃珠组与 6 个石英砂组。为消除介质表面化学异质性及对比不同清洗方式的影响,在玻璃珠组与石英砂组中均设置酸洗组与水洗组。研究^[19]表明,在高 pH(10)能屏蔽化学异质性,所以在酸洗与水洗组中设置高 pH(10)组。酸洗的石英砂与玻璃珠组中设置离子强度为 0.001 mol/L 和 0.05 mol/L 组探究不同离子强度下胶体的滞留情况以及对比离子强度与孔隙空间对胶体保留关系。为避免背景液离子强度的干扰,设置以超纯水作为背景液的试验组作为对照。试验分为 4 个阶段,用 I、II、III、IV 表示:第 1 阶段通入 20 PV 背景液平衡土柱;第 2 阶段通入 5 PV 胶体悬液(由背景液配置);第 3 阶段通入 6 PV 背景液;第 4 阶段通入 7 PV 超纯水。每组试验做 2 个平行。使用部分收集器对流出液进行收集,玻璃珠组与石英砂组收集时间间隔分别是 5.75、6.90 min。测定流出液吸光度,转化为胶体浓度,绘制穿透曲线(BCTs)。同时,对每个阶段进行浓度积分,求第 2、3、4 阶段恢复率(R_{II} 、 R_{III} 、 R_{IV})。总恢复率为: $R_{总}=R_{II}+R_{III}+R_{IV}$ 。

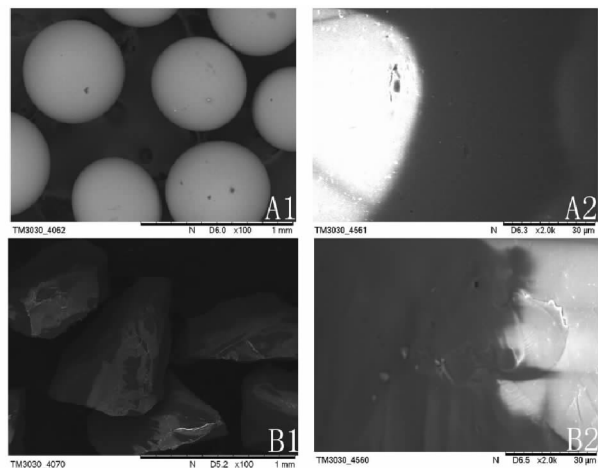


图1 不同分辨率下玻璃珠(A)与石英砂(B)扫描电子显微镜图像

1.4 Zeta 电位的测定与拓展 DLVO 理论计算

胶体过滤理论(CFT)与 DLVO(Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek)理论用于研究胶体的迁移行为以及胶体与多孔介质的相互作用力,经典的 DLVO 理论只考虑了范德华力与双电层力,但是随着研究者们研究深入发现除范德华力与双电层力,还有水合力、疏水力和空间斥力等,用 Bore 排斥势来表示这些力,形成了拓展 DLVO 理论,使用 Hogg 等^[20]提出的双电层势能的常电势表达式(公式(1)和公式(2)),Gregory^[21]考虑了滞后性的范德华力表达式(公式(3))与 Ruckenstein 等^[22]提出的 Born 排斥势的表达式(公式(4))等,计算拓展 DLVO 势能:

$$\Phi_{dl} = \pi \epsilon_0 \epsilon_r a_p \left\{ 2\psi_1 \psi_2 \ln \left[\frac{1 + \exp(\kappa y)}{1 - \exp(\kappa y)} \right] + (\psi_1^2 + \psi_2^2) \ln [1 - \exp(-2\kappa y)] \right\} \quad (1)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{2 \times 10^3 e_1^2 N_A I}{\epsilon_0 \epsilon_r k T}} \quad (2)$$

$$\Phi_{ulw} = -\frac{A a_p}{6y(1 + 14y/\lambda)} \quad (3)$$

$$\Phi_{Born} = \frac{A \chi^6}{7560} \left[\frac{8a_p + y}{(2a_p + y)^7} + \frac{6a_p - y}{y^7} \right] \quad (4)$$

式中: ϵ_0 为真空下的介电常数,为 8.845×10^{12} (C·V)/m; ϵ_r 为水的相对电常数,25℃时为 78.55; a_p 表示胶体的平均半径(m); ψ_1, ψ_2 表示胶体和固相颗粒的电势(V),常用 Zeta 电位来表示; κ 表示德拜休克尔长度倒数(Debye-Huckel Reciprocal Length); y 表示胶体一介质之间间隔的距离(m); e_1 表示电子的电荷,取值为 C; N_A 为阿伏伽德罗常数,为 6.022×10^{23} ; I 为离子强度(mol/L); k 为玻尔兹曼常数,为 1.38×10^{-23} J/K; T 表示绝对温度(K); A 表示 Hamaker 常数,取值为 1×10^{-20} J; λ 表示特征波长(通常采用 100 nm); χ 表示碰撞参数,取 0.5 nm。

1.5 测定方法

使用紫外可见分光光度计在 410 nm 最佳吸收波长下测定胶体的吸光度,通过标准曲线法将吸光度换算成浓度,孔隙体积(PV)作为横坐标,浓度与初始浓度比值(C/C_0)为纵坐标做穿透曲线(BTCs);ECHCOMP TM3030 扫描电镜对玻璃珠与石英砂表面取相与表面成分分析;利用马尔文 Zetasizer Nono ZS90 仪测量不同试验条件下胶体与多孔介质 Zeta 电位^[23],取 5 次测量的平均值。

2 结果与分析

2.1 化学异质性的对胶体迁移的影响

图 2 为不同环境下的穿透曲线,通过对穿透曲线积分运算得到表 1 中各个阶段的恢复率。从表 1 可以看出,酸洗玻璃珠在背景液为超纯水组和 pH 为 10 组迁移试验中胶体滞留量为 22%和 48.6%,通过酸洗玻璃珠与胶体相互作用力来看(表 2),背景液 pH 为 10 时,初级势阱达到 3 678.0 kJ。研究^[19]表明,背景液 pH 为 10 时,使得多孔介质表面化学杂质正电荷变为负电荷部分表面电荷由负电荷转变为正电荷,从而使得胶体滞留量减少。但是本试验发现,胶体滞留量非但没有减少反而增加了 2.2 倍,所以无法用 DLVO 来解释此现象。而水洗玻璃珠超纯水组和 pH 为 10 组的迁移试验中胶体滞留量都为 18.7%,说明 pH 为 10 对水洗玻璃珠表面的化学异质性屏蔽的作用不明显。从相互作用力来看(表 2),水洗玻璃珠在背景液为超纯水和 pH 为 10 情况下初级势阱的深度相似,所以才造成胶体滞留量相近,不同的是在 pH 为 10 组中存在排斥势垒。

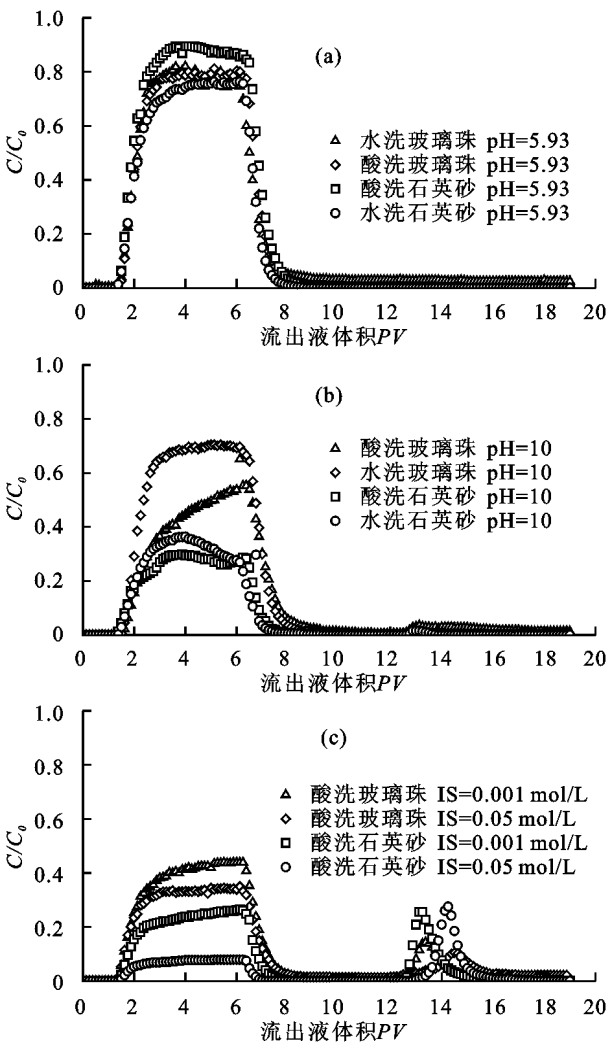


图 2 穿透曲线

表 1 不同环境下胶体恢复率

介质	清洗方式	离子强度/ (mol·L ⁻¹)	pH	R _T /%	R _Ⅱ /%	R _Ⅲ /%	R _Ⅳ /%	滞留量/%
玻璃珠	酸洗	0	5.93*	78.0	61.2	15.9	0.4	22.0
		0	10.00	51.4	33.6	15.0	2.8	48.6
		0.001	5.93*	45.8	31.8	10.1	4.0	54.2
		0.05	5.93*	40.3	26.3	8.7	5.3	59.7
	水洗	0	5.93*	81.3	61.9	15.6	3.8	18.7
		0	10.00	81.3	52.3	15.4	0.1	18.7
		0	5.93*	88.7	69.9	18.8	0.0	11.3
		0	10.00	27.9	21.6	5.8	0.5	72.1
石英砂	酸洗	0.001	5.93*	29.6	19.5	4.5	5.6	70.4
		0.05	5.93*	12.4	6.1	1.0	5.3	87.6
		0	5.93*	70.8	58.2	12.6	0.0	29.2
	水洗	0	10.00	30.8	26.2	4.3	0.2	69.2

注：* 为超纯水。下同。

表 2 玻璃珠与胶体的 Zeta 电位及相互作用力

清洗方式	离子强度/ (mol·L ⁻¹)	pH	Zeta 电位/mV		初级 势阱/kT	排斥 势垒/kT	次级势阱	
			玻璃珠	胶体			大小/kT	距离/nm
酸洗	0	5.93*	-12.0	-39.3	2955.4	—	—	—
	0	10.00	-14.6	-50.9	3678.0	418.8	6.3×10 ⁻⁴	2145.9
	0.001	5.93*	-22.8	-56.3	1014.6	980.4	0.2	133.1
	0.05	5.93*	-11.2	-41.3	1079.0	19.8	14.7	10.7
	0	5.93*	-11.7	-39.3	3023.7	—	—	—
水洗	0	10.00	-17.4	-50.9	2929.1	607.5	—	—

对比酸洗玻璃珠与水洗玻璃珠,胶体滞留在酸洗玻璃珠的量高于水洗玻璃珠。通常未经过酸处理的多孔介质往往表面都存在一些金属氧化物,这些金属氧化物能创造局部纳米化学异质性,中和或者逆转表面电荷^[24],或者形成离子桥^[25],使得胶体吸附增加。玻璃珠与石英砂表面取相与表面成分测定(表 3)结果所示,玻璃珠酸洗前后表面成分变化范围为 0~0.6%,且表面 Na、Al、Ca、Mg 元素占比为 14.8%和 15.0%,无明显差异。超纯水组中,酸洗、水洗的玻璃珠 Zeta 电位为 -11.9 mV 和 -11.7 mV,并且滞留量相差不大(22.0%和 18.7%);而 pH 为 10 组中,酸洗、水洗的玻璃珠 Zeta 电位为 -14.6 mV 和 -17.4 mV(表 2),明显高于超纯水组中的,所对应的胶体滞留量分别为 48.6%和 18.7%,有明显差异(表 1)。因此,酸洗与水洗后介质表面成分变化不大时,酸洗可改变表面电荷分布,提供了更多有利吸附位点,使得胶体滞留量增加。

石英砂在酸洗与水洗后表面成分的变化范围为 0.1%~10.1%(表 3),酸洗前后表面成分有较大的改变,Al 元素含量变化较大,从 5.3%减小为 1.1%。在超纯水组中,水洗石英砂的滞留量是酸洗石英砂滞留量的 2.6 倍。引起该现象的原因有两种:一是化学异质性的影响,这里主要指的是 Al 的影响;二是孔隙空间的影响。值得注意的是酸洗石英砂在背景液为超纯水的时的滞留量为 11.3%。从相互作用力来看(表 4),并不能造成对应玻璃珠组滞留量的 1/2,所以这不是主要原因,由于土柱填装不良产生了优先流,这使得孔隙空间对胶体的保留大大的减少^[26]。

表 3 多孔介质表面成分百分含量

介质	清洗方式	元素含量/%					
		O	Si	Na	AL	Ca	Mg
玻璃珠	酸洗	67.4	17.8	8.5	2.1	2.3	1.9
	水洗	66.8	18.1	8.5	2.5	2.0	2.0
石英砂	酸洗	77.6	20.6	0.4	1.1	—	0.2
	水洗	67.5	26.3	0.3	5.3	—	0.6

注:—表示无数据。下同。

2.2 孔隙空间对胶体迁移的影响

Bradford 等^[11]发现直径比 >0.005 时胶体阻塞开始显著,本研究用到的胶体与多孔介质直径比 $d_{colloid}/d_{collector}$ 值为 $0.001\ 6\sim0.002\ 2$,所以沥滤现象是不可能发生的。胶体的滞留主要有 3 种机制:一是楔在多孔介质与多孔介质颗粒之间;二是滞留在多孔介质孔隙的流动停滞区;三是吸附在没有能垒的位置处,这种吸附机制相对是次要的^[13]。Johnson 等^[14]提出沥滤与楔的概念与区别,沥滤传统的定义是胶体无法通过 3 个或以上多孔介质围成的空隙空间而被

捕获。楔是由于两个边界面的限制,使胶体楔于两个多孔介质之间而被捕获。为表述与量化沥滤现象以及通过相互作用力而滞留的胶体,前人的研究往往忽略了涡流区对胶体保留的影响。试验中为了统一表述由相互作用力引起的胶体滞留,将这部分滞留的胶体受到水动力剪切力小的位点或者区域归于滞留在低流速或流动停滞区,该机制吸附的形式有:吸附在前驻点、吸附在后驻点和多孔介质凹陷处构成的有利吸附位点(图 3)。本试验改进了胶体滞留在多孔介质中的机制:一是楔在颗粒与颗粒之间;二是滞留在低流速或流动停滞区;三是涡流区。石英砂不规则的表面形状在密度堆积时,能构成大的孔隙空间,会产生更多的低流速或流动停滞区和涡流区,同时介质与介质的接触点位会增加,造成胶体楔入多孔介质与多孔介质的接触点处增加,还会使得胶体之间碰撞效率增加(图 3b)。

表 4 石英砂与胶体的 Zeta 电位及相互作用力

清洗方式	离子强度/ (mol·L ⁻¹)	pH	Zeta 电位/mV		初级 势阱/kT	排斥 势垒/kT	次级势阱	
			石英砂	胶体			大小/kT	距离/nm
酸洗	0	5.93*	-17.9	-39.3	1646.1	633.4	—	—
	0	10	-20.2	-50.9	2221.0	818.9	9.8×10^{-4}	1567.4
	0.001	5.93*	-25.6	-56.3	514.5	1193.3	0.2	125.8
	0.05	5.93*	-5.0	-41.3	1673.8	—	—	—
	0	5.93*	-15.2	-39.3	2216.9	449.1	—	—
水洗	0	10	-10.3	-50.9	4929.1	129.8	1.0×10^{-3}	1651.5

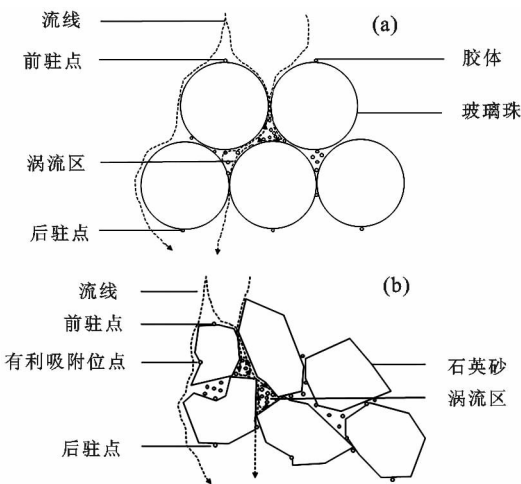


图 3 微模型机制

图 2 中各组穿透曲线大体显示出 blocking 现象,峰型基本一致。背景液为超纯水是酸洗石英砂组穿透曲线平稳期比其他组高(图 2a),所以胶体的滞留量是所有试验组中最低,原因是优先流削弱孔隙空间对胶体的保留。其余石英砂组胶体滞留量都高于对应的玻璃珠组,石英砂组大的孔隙空间能明显增加胶体的滞留量。在高 pH(10)环境下的酸洗、水洗石英砂与背景液离子强度为 0.001 mol/L 酸洗石英砂组的胶体滞留量分别为 $72.3\%,69.2\%$ 和 70.4% (表

1),三者胶体滞留量均高于对应玻璃珠组,但是滞留量无显著差异。从相互作用能角度看(表 4),都存在排斥势垒,不利于胶体的吸附,因此高 pH($\text{pH}=10$)环境下与低离子强度对胶体的滞留量的影响并不明显,石英砂大孔隙空间才是胶体滞留的主要机制。相同离子强度, 0.001 mol/L 或 0.05 mol/L ,玻璃珠组穿透曲线平稳期都高于石英砂组(图 2c),酸洗石英砂中胶体滞留量比酸洗玻璃珠的分别高 16.3% 和 28.0% ,大孔隙空间可增大低流速区和涡流区的数量,使胶体滞留量明显增加(图 3)。不同离子强度下,酸洗玻璃珠与石英砂对胶体的吸附(图 2c)随着离子强度的增加,胶体滞留量也增加^[27]。

玻璃珠在超纯水组中,酸洗、水洗玻璃珠在第 4 阶段解吸的量分别为 0.4% 与 3.8% ,考虑到存在系统误差,差异不明显。这部分胶体很可能就是滞留在涡流区中胶体的滞留量。而对于石英砂构成的不规则、大的孔隙空间,背景液为超纯水时,酸洗、水洗石英砂在第 4 阶段胶体解吸的量都为 0 ,第 3 阶段使用超纯水对胶体解吸,大量胶体被解吸下来,事实上第 4 阶段陆续有少量胶体流出,并且缓慢减少(数据未给出),这部分胶体可能是滞留在涡流区中的,这部分在孔隙空间中随着水流流线在漩涡中做旋转的胶体

随着解吸试验时间延长,被涡流区保留的胶体会逐渐解吸出来。高 pH(10)环境下,除酸洗玻璃珠组,第 4 阶段胶体解吸量达到 2.8%。其他 3 组解吸量都 <1%,原因是酸洗玻璃珠组中胶体滞留量(48.6%)大,涡流区中滞留的胶体相比于其他 3 组在上述 3 种滞留机制的滞留量大,自然解析量相对较大,当然解吸下来的胶体包括滞留在涡流区中的胶体与滞留在低流速或流动停滞区中的胶体。在不同离子强度下(0.001 mol/L 或 0.05 mol/L),在第 4 阶段使用超纯水对吸附在玻璃珠与石英砂表面上的胶体进行解析,当环境改变后(离子强度降低),解吸阶段出峰明显,浓度比(C/C_0)可达到 0.3(图 2c),有大量胶体被解吸下来,这部分胶体是在以初级势阱吸附、次级势阱吸附形式的停留低流速或流动停滞区与涡流区^[5]中被解吸下来。原因是随着离子强度的降低,滞留在初级势阱沉降点的胶体更容易受到水动力剪切力和扩散的影响被解吸^[27]。而以次级势阱形式吸附的胶体,双电层厚度的改变与水动力使得在低流速或流动停滞区以次级势阱形式吸附的胶体被解吸下来,事实上水动力截切力的作用非常小,试验全程都是以恒定的流速完成的。使用超水解吸停留在孔隙空间中低流速或流动停滞区中的胶体也会被解吸下来。综上,试验中胶体滞留的主要受孔隙空间中楔在颗粒与颗粒之间与低流速或流动停滞区控制,但是也不能忽略涡流区对胶体滞留的作用,尤其是在不规则形状的多孔介质构成的孔隙空间,会形成更多的涡流区,对胶体保留会更强。

3 结论

(1)酸洗与水洗后玻璃微珠和石英砂介质表面成分变化不大。经酸洗后的介质能提供更多有利吸附位点。

(2)背景液 pH 提高到 10 时,无法屏蔽介质表面的化学异质性,多孔介质与胶体间产生能垒。提高 pH(10)环境下,石英砂介质中胶体滞留量增大,在酸洗和水洗情况下分别达 72.1%和 69.2%。上述现象无法用 DLVO 理论解释,此时孔隙空间滞留机制发挥了主要作用。而且当介质形状不规则,粒径均匀时,多孔介质能形成更多的颗粒间接触点,可增大孔隙空间对胶体的滞留量。

(3)多孔介质中的胶体在涡流区滞留不是主要的孔隙空间滞留机制。

(4)优先流能够同时削弱楔在介质颗粒间、束缚在低流速或流动停滞区与涡流区等孔隙空间滞留机制对胶体的滞留。

参考文献:

[1] Baalousha M, Lead J R, Ju-Nam Y. 3.05 - Natural colloids and manufactured nanoparticles in aquatic and terrestrial systems[J]. Treatise on Water Science, 2011, 88(6): 89-129.

[2] Stevik T K, Aa K, Ausland G, et al. Retention and removal of pathogenic bacteria in wastewater percolating through porous media: A review[J]. Water Research, 2004, 38(6): 1355-1367.

[3] Smith J, Gao B, Funabashi H, et al. Pore-scale quantification of colloid transport in saturated porous media[J]. Environmental Science and Technology, 2008, 42(2): 517-523.

[4] Keller A A, Auset M. A review of visualization techniques of biocolloid transport processes at the pore scale under saturated and unsaturated conditions[J]. Advances in Water Resources, 2007, 30(6): 1392-1407.

[5] Davis A M J, O'Neill M E. Separation in a slow linear shear flow past a cylinder and a plane[J]. Journal of Fluid Mechanics, 1977, 81(3): 551-564.

[6] Torkzaban S, Tazehkand S S, Walker S L, et al. Transport and fate of bacteria in porous media: Coupled effects of chemical conditions and pore space geometry[J]. Water Resources Research, 2008, 44(4): 159-172.

[7] Morales V, Perezreche F, Holzner M, et al. Evaluation of colloid retention site dominance in variably saturated porous media: An all pores pore-scale analysis[C]// EGU General Assembly Conference. EGU General Assembly Conference Abstracts, 2016: 18.

[8] Xiqing L, Chenlu L, And J D M, et al. Pore-scale observation of microsphere deposition at grain-to-grain contacts over assemblage-scale porous media domains using X-ray microtomography[J]. Environmental Science and Technology, 2006, 40(12): 3762-3768.

[9] Molnar I L, Sanematsu P C, Gerhard J I, et al. Quantified pore-scale nanoparticle transport in porous media and the implications for colloid filtration Theory[J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces and Colloids, 2016, 32(31): 7841-7853.

[10] Saeed T, Scott A B, Walker S L. Resolving the coupled effects of hydrodynamics and DLVO forces on colloid attachment in porous media[J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces and Colloids, 2007, 23(19): 9652-9660.

[11] Bradford S A, Simunek J, Bettahar M, et al. Straining of colloids at textural interfaces[J]. Water Resources Research, 2005, 41(10): 3053-3057.

[12] Gaillard J F, Chen C, Stonedahl S H, et al. Imaging of colloidal deposits in granular porous media by X-ray difference micro-tomography[J]. Geophysical Research Letters, 2007, 34(18): 265-272.

[13] Maria A, Keller A. Pore-scale processes that control dispersion of colloids in saturated porous media[J]. Water Resources Research, 2004, 40(3): 114-125.

[14] Johnson W P, Li X, Yal G. Colloid retention in porous media: Mechanistic confirmation of wedging and retention in zones of flow stagnation[J]. Environmental Science and Technology, 2007, 41(4): 1279-1287.

- [15] Fan D. Three-dimensional pore-scale visualization and trajectory analysis of colloid transport and retention in saturated porous media[D]. Newark: University of Delaware, 2009.
- [16] Bradford S A, Torkzaban S, Leij F, et al. Modeling the coupled effects of pore space geometry and velocity on colloid transport and retention[J]. Water Resources Research, 2009, 45: 142-143.
- [17] Passmore J M, Rudolph D L, Mesquita M M F, et al. The utility of microspheres as surrogates for the transport of *E. coli* RS2g in partially saturated agricultural soil[J]. Water Research, 2010, 44(4): 1235-1245.
- [18] Zhuang J, Qi J, Jin Y. Retention and transport of amphiphilic colloids under unsaturated flow conditions: Effect of particle size and surface property[J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39(20): 7853-7859.
- [19] 袁瑞强, 郭威, 王鹏, 等. 高 pH 环境对胶体在饱和多孔介质中迁移的影响[J]. 中国环境科学, 2017, 37(9): 3392-3398.
- [20] Hogg R, Healy T W, Fuerstenau D W. Mutual coagulation of colloidal dispersions[J]. Transactions of the Faraday Society, 1966, 62: 1638-1651.
- [21] Gregory J. Approximate expressions for retarded van der Waals interaction[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1981, 83(1): 138-145.
- [22] Ruckenstein E, Prieve D C. Adsorption and desorption of particles and their chromatographic separation[J]. Aiche Journal, 2010, 22(2): 276-283.
- [23] Tufenkji N, Elimelech M. Deviation from the classical colloid filtration theory in the presence of repulsive DLVO interactions[J]. Langmuir, 2004, 20(25): 10818-10828.
- [24] 袁瑞强, 郭威, 王鹏, 等. 多孔介质表面化学异质性对胶体运移的影响[J]. 环境科学学报, 2017, 37(9): 3498-3504.
- [25] Torkzaban S, Wan J, Tokunaga T K, et al. Impacts of bridging complexation on the transport of surface-modified nanoparticles in saturated sand[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2012, 136/137(5): 86-95.
- [26] 袁瑞强, 郭威, 王仕琴, 等. 微生物在饱和多孔介质中的迁移[J]. 水资源研究, 2016, 5(4): 334-349.
- [27] Torkzaban S, Bradford S A. Critical role of surface roughness on colloid retention and release in porous media[J]. Water Research, 2016, 88: 274-284.

(上接第 332 页)

- [25] 郑文魁, 李成亮, 窦兴霞, 等. 不同包膜类型控释氮肥对小麦产量及土壤生化性质的影响[J]. 水土保持学报, 2016, 30(2): 162-167.
- [26] 王端. 包膜尿素氮素释放特征及在春玉米上的应用效果[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2015.
- [27] 文廷刚, 陈昱利, 杜小凤, 等. 不同植物生长调节剂对小麦籽粒灌浆特性及粒重的影响[J]. 麦类作物学报, 2014, 34(1): 84-90.
- [28] 尚玉磊, 李春喜, 姜丽娜, 等. 植物生长调节剂对小麦产量及产量构成的影响[J]. 河南科学, 2000, 18(4): 408-412.
- [29] 郭新送, 丁方军, 孟庆羽, 等. 控释肥不同施用量及深度对宅基复垦地小麦产量与氮肥利用率的影响[J]. 土壤通报, 2016, 47(4): 928-934.
- [30] 肖铁娆, 景东林. 施氮量对冬小麦产量和氮肥利用率的影响[J]. 中国种业, 2016(6): 56-57.

(上接第 338 页)

- [17] 胡承孝, 吴平. 鄂南棕红壤旱地施用石灰和硫酸镁对油菜的效应[J]. 华中农业大学学报, 1997(16): 571-575.
- [18] 周晓冬, 常义军, 吴洪生, 等. 甘蓝型油菜开花期 SPAD 值、叶绿素含量与氮素含量叶位分布特点及其相互关系[J]. 土壤, 2011, 43(1): 148-151.
- [19] 袁良济, 杨海燕, 邵远玉, 等. 主要环境因子对植物光合特性调控机制的影响研究[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(5): 2233-2235.
- [20] Mao M, Guo D, Liang Y. Effects of soil moisture on photosynthetic rate, transpiration rate and water use efficiency of rape in different leaf positions[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2001, 9(1): 49-51.
- [21] 张涛. 2016 年中国钛白粉总产量 259.7 万 t[J]. 钢铁钒钛, 2017(2): 63-63.
- [22] 杨冬梅. 钛白协会联手中科院调研“钛石膏”[J]. 钢铁钒钛, 2016(3): 69-69.
- [23] 魏长河, 孙玉壮, 高兴保, 等. 钛石膏中重金属元素的浸出特性研究[J]. 环境工程, 2015, 33(5): 131-135.
- [24] Krishnamurthy S L, Gautam R K, Sharma P C, et al. Effect of different salt stresses on agro-morphological traits and utilisation of salt stress indices for reproductive stage salt tolerance in rice[J]. Field Crops Research, 2016, 190(1): 26-33.
- [25] 李彦, 张峰举, 王淑娟, 等. 脱硫石膏改良碱化土壤对土壤重金属环境的影响[J]. 中国农业科技导报, 2010, 12(6): 86-89.
- [26] 王志坚, 王崇华, 魏小兴, 等. 硫酸钙对大蒜生长发育和产量的影响[J]. 蔬菜, 2012(4): 58-60.
- [27] 高素玲, 张慎璞, 琚园园, 等. 不同用量硫酸钙肥对石灰性土壤大蒜生长的影响[J]. 北方园艺, 2014(14): 10-13.